

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-052812
(43)Date of publication of application : 28.02.1989

(51)Int.Cl.

D01F 6/54

(21)Application number : 62-204788

(71)Applicant : KANEBO LTD

(22)Date of filing : 17.08.1987

(72)Inventor : ONO MASAHIKO

YAMAMOTO TOSHIHIRO

(54) FLAME-RETARDANT ACRYLIC HIGH-SHRINKAGE FIBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled fiber, consisting of a polymer consisting of acrylonitrile, a halogen-containing monomer and sulfonic acid-containing monomer and a polymer consisting of acrylonitrile and methyl acrylate and having high shrinkage, excellent strength, feeling, etc.

CONSTITUTION: (A) A polymer consisting of ≥ 40 wt.% acrylonitrile (hereinafter referred to as AN) and 20W60wt.% halogen-containing monomer and sulfonic acid-containing monomer in an amount of 95W60pts.wt. is initially blended with (B) 5W40pts.wt. polymer consisting of 30W75wt.% AN and 70W25wt.% methyl acrylate to provide a composition, which is then used as a raw material to afford the aimed fiber having $\geq 25\%$ shrinkage in boiling water. Furthermore, vinylidene chloride is preferably used as the halogen-containing monomer in the component (A) and, e.g. sodium allylsulfonate, is preferably used as the sulfonic acid-containing monomer in the component (A).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭64-52812

⑫ Int.Cl.⁴

D 01 F 6/54

識別記号

厅内整理番号

F-6791-4L

⑬ 公開 昭和64年(1989)2月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 難燃アクリル系高収縮繊維

⑮ 特願 昭62-204788

⑯ 出願 昭62(1987)8月17日

⑰ 発明者 大野 雅人 山口県防府市鐘紡町6番8-107

⑱ 発明者 山本 俊博 山口県防府市勝間2-5-12

⑲ 出願人 鐘紡株式会社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号

明細書

1. 発明の名称

難燃アクリル系高収縮繊維

2. 特許請求の範囲

(1) アクリロニトリル40重量%以上とハロゲン含有モノマー及びスルホン酸含有モノマー20~60重量%とよりなる重合体(I)95~60重量部に、アクリロニトリル80~75重量%とメチルアクリレート70~25重量%とよりなる重合体(II)5~40重量部を混合した重合体組成物よりなり、沸水収縮率25%以上を有する難燃アクリル系高収縮繊維。

(2) ハロゲン含有モノマーが塩化ビニリデン及び/又は塩化ビニルである特許請求の範囲第1項記載の繊維。

(3) 重合体(I)のスルホン酸含有モノマーが0.5~5重量%である特許請求の範囲第1項記載の繊維。

(4) 重合体(I)がスルホン酸含有モノマーを0~10重量%含有する特許請求の範囲第1項記載の繊維。

載の繊維。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は優れた難燃性及び高収縮性を有する難燃アクリル系合成繊維に関する。

(従来の技術)

難燃アクリル系合成繊維は難燃性、自己消火性という性能上の大きな優位性の為に建築装、インテリア、衣料、産業資材とあらゆる分野に必要とされ、又居住空間の安全性の確保という社会的ニーズにもこたえうる繊維である。

従来、難燃アクリル系繊維の殆どがモダクリル系繊維であり、製品の履感、バルキー性、ヘタリ等の性質において通常のポリアクリロニトリル系繊維に及ばず、上述した大きな期待、ニーズがあるにもかかわらず量的には未だ十分使用されている状況ではない。

そこで難燃アクリル系繊維製品において、上記欠点の改良の一方法として他の物性的にすぐれた繊維、例えばナイロンやポリエステルやポリアク

リロニトリル系繊維等を混紡して使用する事が一般に行なわれているが、混紡により加工工程の増加や染色性の低下、風合いの変化、難燃性の低下などの不都合な点が新たに生じてくる。難燃アクリル系繊維単独での製品にバルキー性、腰感、及びヘタリ等の改良を行なう為には、同等の難燃性を有した収縮綿が必要である。更に近年、加工方法、加工技術の進歩や新商品開発の必要性により、レギュラー繊維に高収縮タイプの繊維を混合して特殊風合い糸、ハイバルキー糸、特殊パイル物や人工獣毛製品等が数多く作られるようになり、高度の収縮性を有した難燃アクリル系合成繊維の必要性は非常に高まっている。しかし収縮率が少なくとも80%ありかつ十分な品質を備えた高収縮性難燃アクリル系合成繊維は従来のレギュラーの難燃アクリル系合成繊維の組成では製造不可能である。これまで高収縮性の難燃アクリル系合成繊維に関する提案は殆んどなされていない。これは実用に供している難燃アクリル系合成繊維の用途において高収縮性が必要なかった事及びそれ自体

- 8 -

- 40655号公報には、アクリロニトリルと塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル又は臭化ビニリデンとより可塑性の高いハロゲン含有モノマーの三元成いは四元共重合体を提示しているが、高度の収縮性、難燃性及び良好な品質例えは光沢、染色性、風合い、耐熱性等を兼ね備えている繊維は得られていない。特開昭59-150111号公報では、難燃アクリル系重合体50~95重量部と非相溶のポリウレタン50~5重量部どよりなる高収縮性の難燃アクリル系合成繊維を提示しているが、ここで得られた繊維は添加したポリウレタン重合体のため繊維コストが高くなるばかりでなく、染色後の着色性及び耐光性等がまだ満足されるものでなかった。

(発明が解決しようとする問題点)

以上述べたように、これまで高度の収縮性を有しあつ難燃アクリル系合成繊維の特長である染色性、柔軟な感触及び軽かで豊かな風合いを兼ね備えた高収縮性の難燃アクリル系合成繊維は得られていない。

ある程度の収縮性は有している事及び繊維の耐熱性、形態安定性が小さく、更に高度の収縮率を与えるとすれば、耐熱性、形態安定性の大きな低下はいうまでもなく、製造工程での条件の困難さ、トラブルの増大等による生産性、品質の低下という製造上の問題や光沢、染色性、強度、柔軟性といふ重要な商品性能の低下があるなど等実用性に欠けていた為と思われる。

特開昭55-168207号公報では、互いに非相溶のアクリロニトリル系重合体40~60重量部と難燃アクリル系重合体60~40重量部との混合物を紡糸する事により20%以上、好ましくは30%以上の収縮率を有する難燃アクリル系合成繊維を提示しているが、本発明者らの知見ではこういう大きな比率の混合重合体の紡糸では両者の相分離が極めて著しくなり耐熱性の低下及びボイドの発生及びそれによる繊維の膨脹の増大及び操業性や染色性、強度といった品質の低下をもたらし、実用的に使用しうる繊維は得られなかつた。特公昭54-33291号公報や特公昭54

- 4 -

本発明者らは鋭意検討の結果本発明に到達したのである。

本発明の目的とするところは非常に大きな収縮率を有しあつ難燃アクリル系合成繊維の本来有する優れた特性を兼ね備えた高収縮性の難燃アクリル系合成繊維を提供するにある。

(問題点を解決するための手段)

すなわち本発明は、アクリロニトリル40重量%以上とハロゲン含有モノマー及びスルホン酸含有モノマー20~60重量%よりなる重合体(I)95~60重量部に、アクリロニトリル80~75重量%とメチルアクリレート70~25重量%とよりなる重合体(II)を5~40重量部を混合した重合体組成物よりなり、沸水収縮率25%以上を有する難燃アクリル系高収縮繊維である。

本発明の重合体(I)において、ハロゲン含有モノマーは塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、臭化ビニリデン等が一般的なものであるが、取扱い性、難燃アクリル系重合体の品質等を考慮すると塩化ビニリデン若しくは臭化ビニリデンを主体

としたものが好ましい。またハロゲン含有モノマーが20重量%未満ではすぐれた難燃性は得られず、一方60重量%を越えれば得られた繊維の耐熱性、強度等の品質が低下するばかりか、難燃性も飽和に達し経済的でない。従ってハロゲン含有モノマーの量は20～60重量%、好ましくは25～50重量%の範囲が操業性の点、品質の点、コストの点で好ましい。

本発明において、スルホン酸含有モノマーとしては、アリルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウム、ステレンスルホン酸ナトリウム、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム等が挙げられるが、これに限定されるものでない。重合体(I)にこれらスルホン酸含有モノマーを0.5～5重量%、好ましくは1～4重量%含有させると、染色性の改良、紡糸時の凝固性の大巾な改良、乾燥緻密化の大巾な改良及び促進が可能であり、良好な光沢と染色性を有する繊維が得られるのである。

本発明において重合体(I)中のアクリロニトリル

及びメチルアクリレートの含有率は、アクリロニトリル80～75重量%とメチルアクリレート70～25重量%である。アクリロニトリル80重量%未満及びメチルアクリレートが70重量%を越えると、得られた重合体の耐熱性が不良でブレンドして紡糸した繊維の膠着が多くなる。一方アクリロニトリルが75重量%を越え及びメチルアクリレート25重量%未満では、ブレンドして紡糸した繊維の収縮率が低くなるばかりでなく相分離のためボイドの発生、操業性や染色性、強度といった品質の低下が起きる。

重合体(I)中にもスルホン酸含有モノマーを含有させた方が紡糸時の凝固性及び得られた繊維の光沢、染色性においてより好ましい。重合体(I)中のスルホン酸含有モノマーとしては前記重合体(I)のスルホン酸含有モノマーと同様に挙げられ、重合体(I)と重合体(I)のスルホン酸含有モノマーは同一又は2種以上組合せ使用が可能である。重合体(I)中のスルホン酸含有モノマーは0～10重量%である。スルホン酸含有モノマーが10重量%を越

-7-

えると、ブレンドして紡糸した際に凝固浴に溶出するポリマーが多くなるとともに、得られた繊維の染色性に他の通常のアクリル系合成繊維、難燃アクリル系合成繊維と大きな差が生じ、混紡使用した場合にチラツキ等の原因となる。

重合体(I)は重合体(I)にブレンドした時に実質的に相分離が観察されない重合体組成であることが望ましい。本発明において重合体(I)に対する重合体(I)の混合割合は5～40重量部、好ましくは7～30重量部、さらに好ましくは10～25重量部である。重合体(I)が5重量部未満では、得られた繊維の収縮率が充分でない。また40重量部を越えると、紡糸した繊維の膠着が多くなるとともに、得られた繊維の耐熱性が悪くなる。

本発明の繊維は、水中或いは水蒸気中或いは空気中で加熱する事によって容易に収縮するが、沸騰水中での収縮率が25%以上であることが必要であり、好ましくは80%以上ある方が良い。収縮率が25%未満では前述した高収縮繊としての性能が十分でなく、又製品品質も十分でない。以

-8-

上のように、重合体(I)に実質的に相溶性である重合体(I)を所定量混合使用する事により、はじめて高度の収縮性を有し、かつ良好な耐熱性や強度を有する難燃アクリル系合成繊維を得る事が出来るのである。

次に本発明繊維の製造方法の一例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

重合体(I)の製造は、アクリロニトリル50重量%以上とハロゲン含有モノマー20～50重量%及び0.5～5重量%のスルホン酸含有モノマーを水系乳化重合又は溶液重合という公知の方法にて重合し、残存モノマーを除去後、紡糸溶剤へ溶解或いはそのまま紡糸原液とする工程が一般的であるが、以下の工程にて重合した重合体が紡糸時のボイドの生成が少なく染色後の光沢が失なわれないので好ましい。

重合体(I)は塩化ビニル、塩化ビニリデン、或いは臭化ビニル又はそれらの混合物からなるハロゲン含有モノマー20～60重量%とアクリロニトリルと少量の例えば0.5～5重量%のアリルスル

ホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸ナトリウム或いは2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム等の染色性改良モノマーをジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド或いはジメチルアセトアミド等の有機溶剤中にてアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル等の重合開始剤にて重合させる。特に好ましくは、アリルスルホン酸ナトリウム5~40重量%、アクリロニトリル10~85重量%、ハロゲン含有モノマー10~50重量%の組成を有する重合体をジメチルホルムアミド中にて上記重合方法にて重合し、その重合体を含有したジメチルホルムアミド溶液中にて更にハロゲン含有モノマー20~60重量%及びアクリロニトリル及び必要ならばアリルスルホン酸ナトリウムを着色防止剤等他の添加剤の存在下で重合させる。得られた重合ドープ中の未反応モノマーの除去をロータリーエバボレーター或いは回転薄膜式蒸発機を用いてなるべく低温にて行ない、その後重合体濃度を20~80重量%に調整し、添加剤の添

-11-

好ましくは4~10倍、更に好ましくは5~8倍である。紡糸延伸後50°C以上の水洗槽にて水洗し、前オイル付着後ホットローラー型或いは熱風乾燥機との併用の乾燥機にて乾燥、焼きつぶしをうける。この乾燥工程では、定長緊張乾燥よりも10%前後の若干の収縮を行なわせた方が乾燥、焼きつぶし効果及び機械的な無理の防止などの点で好ましい。

通常のレギュラーアクリル繊維では乾燥前に一次延伸を行なう方法が多く用いられているが、高収縮繊維の製造においては、乾燥後に一次延伸を行なった方が収縮性能、繊維の光沢や染色性という点でより効果的である。

一次延伸は温熱60~110°C、好ましくは80~100°Cであり、一次延伸倍率は重合体(I)中のハロゲン含有モノマーの量及び繊維中の重合体(I)の含有率によって異なってくるが、収縮性能、強度、光沢、染色性といった繊維性能及び操業性、生産性等より過延伸領域に入る直前の延伸倍率で行なう方がよい。一次延伸倍率と繊維性能ことで

加等を行ない重合体(I)の紡糸原液を得る。

一方、重合体(I)はアクリロニトリル80~75重量%、メチルアクリレート70~25重量%及びスルホン酸含有モノマー0~10重量%の重合体をジメチルホルムアミド中にて上記重合法にて重合し、得られた重合ドープ中の未反応モノマーを除去し、その後重合体(I)の濃度を20~80重量%に調整する。

次いで、重合体(I)と(I)の溶液を混合して(混合する方法は公知のあらゆる方法が採用できる。)、紡糸原液を得る。紡糸原液は通常の紡糸口金より凝固浴中へ紡出される。凝固浴は溶剤回収のコスト及び回収プロセスの簡略化の為に紡糸原液の有機溶剤と同じ有機溶剤の水溶液とするのが好ましく、有機溶剤濃度は40~70重量%、好ましくは50~65重量%であり、温度は15~85°C、好ましくは18~28°Cとする。

紡糸原液を凝固浴中へ紡出し、凝固糸状は通常溶剤濃度の順次低下する数値の紡糸浴を通じて紡糸延伸をうける。紡糸延伸倍率は通常8倍以上、

-12-

は収縮率との関係をみると、延伸倍率の低いところでは延伸倍率の増加とともに収縮率も増大していくが、延伸倍率がある倍率以上になると収縮率が飽和に達したり、或いは逆に延伸倍率の低下が生じる。この延伸倍率以上を過延伸領域と呼ぶ。この過延伸領域では収縮率の飽和及び低下はもちろんあるが、織維の強伸度の低下、染色性の低下、单糸切れ等の欠点が発生してくる。

乾燥焼きつぶしの後かつ一次延伸前に一度大きな連続収縮例えは20~50%の収縮を行ない、次いで一次延伸を行なうという工程もとりうる。一次延伸後の繊維は後オイル付着、機械クリンプの付与を行ない、100°C、好ましくは80°C以下の温度で収縮が生じないよう乾燥し製品とする。

(実施例)

次に実施例を示して本発明を具体的に説明する。実施例中の部、%は特に言及しないかぎり重量部、重量%を示す。

糸質測定はJIS L-1074により行なった。難燃性は限界酸素指数(以下LOIと略称)で表

わした。LOI の測定は繊維を 51 mm の繊維長にカットし、ハンドカードで解綿後、約 0.5 g の綿をとり、これを 25 cm の長さに均一に伸ばし、加熱機にて 40 回の捻りをかけて 2 折りにして捻り棒をつくる。窒素ガスと酸素ガスの混合ガス中にて捻り棒の上端に接炎し、試料が 5 cm だけ燃焼する際の混合ガス中の酸素ガス濃度で表わす。

$$\text{限界酸素指数 (LOI)} = \frac{\text{酸素ガス}}{\text{窒素ガス} + \text{酸素ガス}} \times 100$$

実施例 1

アクリロニトリル（以下 AN と略称）；塩化ビニリデン（以下 VDC と略称）；アリルスルホン酸ナトリウム（以下 SAB と略称）= 57 : 80 : 18 の組成を有する重合体をジメチルホルムアミド（以下 DMF と略称）中にてアソビスマチルパレロニトリルを開始剤としてオートクレープ中で重合し作った。この重合体 10 部と AN 28 部、VDC 22 部とを DMF 50 部に溶解後バラトルエンスルホン酸亜鉛を少量添加し、アソビスマチルパレロニトリルを開始剤に使いオ-

-15-

順次低下する 2 個の浴中にて脱溶剤と 5.0 倍の紡糸延伸を行ない、70 °C の水洗槽にて十分に水洗し、前オイル槽にて油剤を付着した後 120 °C のホットローラー及び 150 °C の熱風を有する乾燥機にて乾燥緻密化した。一次延伸は温熱 95 ~ 100 °C にて第 1 表に示す倍率にて行なった。一次延伸後、後オイル付着、機械クリンプの付与後 60 ~ 70 °C にて温風乾燥後製品を得た。

製品の収縮率は繊維を 51 mm にカットしよく解纏後、ポリエステル製のネットに入れて沸とう水中で 80 分間の処理を行ない、処理前後の繊維長より求めた。表中の延伸倍率と収縮率は過延伸領域に入る直前の延伸倍率とその時の収縮率を示す。

(以降省略)

トクレープ中にて 9 時間重合させ、AN : VDC : SAB = 57.2 : 40.0 : 2.8 の組成を有する難燃アクリル系重合体を得た。重合溶液はロータリーエバボレーターにより真空蒸発させて未反応モノマーの除去を行ない、その後水 / DMF 混合溶液を添加し重合体濃度 24.0 %、水分率 8.0 % の難燃アクリル重合体(I)の溶液を得た。

次に AN、メチルアクリレート（以下 MA と略称）を DMF に溶解後、アソビスマチロニトリルを開始剤に使いオートクレープ中で 9 時間重合させ AN / MA = 50 / 50 の重合体(II)を得た。重合ドープは未反応モノマーを除去回収を行った。この透明薄黄色の粘調ドープを DMF で希釈して重合体濃度 24.0 % の重合体(II)の原液を得た。

重合体(II)の紡糸原液に重合体(I)の溶液を各々の重合体の重量比が第 1 表に示す比率になるよう混合し、紡糸原液を得た。紡糸原液は孔径 0.06 mm、孔数 4000 個の紡糸口金より DMF : 水 = 57 : 48 の 15 °C の凝固浴中へ紡出された。紡出された糸条は DMF 濃度が 8.0 %、1.5 % と

-16-

N. o.	製 織 繊 網 成 分 重合体(I) 重合体(II)	織 織 条 件 延伸倍率	収縮率 (%)	LOI	其 の 他	考 標			
						延伸倍率	形態安定性 が悪い か良い	本明 出試例	本明 出試例
1	100 部	0 部	1.85	21	29				
2	95	5	1.45	25	29				
3	90	10	1.50	28	28				
4	85	15	1.55	80	28				
5	80	20	1.60	33	27				
6	70	30	1.70	35	27				
7	60	40	1.80	39	26				
8	50	50	1.90	41	25	着熱性 著多性不 良	着熱性 著多性不 良		

実施例 2

AN、MA及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ(以下SAMと略称)の組成を変化させ、実施例1と同様に重合し、第2表に示す組成の重合体(I)を得た。重合体(I)は実施例1の重合体を用い、重合体(I)70重量部を80重量部混合して紡糸原液を調製した。

紡糸～後処理条件は実施例1と同様に行い製品を得た。

第2表記載の延伸倍率及び収縮率は、過延伸領域に入る直前の延伸倍率とその時の収縮率を示す。

(以降略)

No.	重合体(I)組成 AN/MA/SAM	延伸倍率	結果			備考
			収縮率 (%)	LOI 染色性	その他	
9	89/10/1	1.85	21	27	×	繊維が失透
10	74/25/1	1.45	2.5	27	○	本発明
11	49/50/1	1.7	3.6	27	○	"
12	30/69/1	1.8	8.9	27	○	わずかに膨脹
13	24/75/1	1.9	4.0	27	○	膨脹多し
14	50/50/0	1.7	8.5	27	△	燃焼性不良
15	45/50/5	1.8	3.7	27	○	比較例
16	40/50/10	2.0	4.0	27	△	本発明
17	85/50/15	1.9	4.2	27	×	耐熱性やや不良
						比較例

(発明の効果)

本発明繊維は、高度の難燃性はもちろんあるが、非常に高い収縮率を有しあつ繊維の強度も十分でありかつ形態安定性が優れている。又25%以上という高い収縮率においても繊維の硬化や脆化がみられず、従来の高収縮繊維と比較してすぐれた物性を有する。従って本発明繊維は、高度の難燃性とパルキー性、良好な風合、染色性などが要求される毛布、シーツ、ベッドカバー、カーペット、カーテン、ハイバイル等の寝装インテリア用途及び安全性と着心地が要求される小児用、老人用の衣服特にパジャマ等において十分にその性能を発揮できるものである。

出願人 織紡株式会社